

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 126/08

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 25 039 A 1

11

# Offenlegungsschrift 28 25 039

21

Aktenzeichen:

P 28 25 039.7-42

22

Anmeldetag:

7. 6. 78

43

Offenlegungstag:

21. 12. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

9. 6. 77 Großbritannien 24160-77  
19. 4. 78 Großbritannien 15529-78

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Harnstoffkörnern

71

Anmelder:

Compagnie Neerlandaise de l'Azote, S.A., Brüssel

74

Vertreter:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.;  
Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München u. 2000 Hamburg

72

Erfinder:

Niks, Anton, Sledderlo bij Genk;  
Hijfte, Willy Henri Prident van, Assenede;  
Goethals, Rafael Arsene Jozef, Ertvelde (Belgien)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 28 25 039 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Harnstoffkörnern, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Harnstofflösung mit einer Harnstoffkonzentration von 77-99,9 Gew.% auf fluidisierte Harnstoffkerne versprüht in Form von Tropfen mit einer mittleren Grösse von 20-120  $\mu$ m bei einer Temperatur, bei der das Wasser aus der auf die Kerne versprühten Lösung verdampft und Harnstoff auf die Kerne auskristallisiert unter Bildung von Körnern einer erwünschten Grösse.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstofflösung 85-96 Gew.% Harnstoff enthält.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1-2, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstofflösung in Form von Tropfen einer mittleren Grösse von 30-100  $\mu$ m versprüht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Tropfen eine mittlere Grösse von 30-60  $\mu$ m aufweisen.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstofflösung einen Kristallisationsverzögerer für den Harnstoff enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Kristallisationsverzögerer Formaldehyd oder ein wasserlösliches Additions- oder Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Harnstoff in einer Menge von 0,1-2 Gew.%, bezogen als Formaldehyd auf das Gewicht der Harnstofflösung, angewendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Kristallisationsverzögerer in einer Menge von 0,1-1 Gew.%, insbesondere von 0,5-1 Gew.%, bezogen als Formaldehyd auf das Gewicht der Harnstofflösung, angewendet wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 5-7, dadurch gekennzeichnet, dass als Kristallisationsverzögerer eine wässrige Lösung angewendet wird, bestehend aus etwa 20 Gewichtsteilen Wasser, 23 Gewichtsteilen Harnstoff und 57 Gewichtsteilen Formaldehyd, worin etwa 55% des Formaldehyds im wesentlichen als Trimethylolharnstoff gebunden ist und der Rest des Formaldehyds in nicht-gebundenem Zustand vorhanden ist.

809851/0847

ORIGINAL INSPECTED

2825039

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1-8, wobei während der Granulierung praktisch kein Biuret gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, dass eine Harnstofflösung versprüht wird, deren Kristallisationspunkt unterhalb  $100^{\circ}\text{C}$  liegt.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Körner derart mit Luft von  $100-150^{\circ}\text{C}$  nachgetrocknet werden, dass die Temperatur der Körner zwischen  $70$  und  $90^{\circ}\text{C}$  bleibt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1-10, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Körner auf etwa  $30^{\circ}\text{C}$  oder darunter gekühlt werden.

809851/0847

**DR. E. WIEGAND**    **DIPL.-ING. W. NIEMANN**  
**DR. M. KOHLER**    **DIPL.-ING. C. GERNHARDT**  
MÜNCHEN                  3                  HAMBURG

TELEFON: 55 54 76  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529 068 KARP D

8000 MÜNCHEN 2,  
MATHILDENSTRASSE 12

7. Juni 1978

Compagnie Néerlandaise de l'Azote  
(Société Anonyme)  
B r ü s s e l (Belgien)

# Verfahren zur Herstellung von Harnstoff- körnern

809851 / 0847

COMPAGNIE NÉERLANDAISE DE L'AZOTE (Société Anonyme)  
Brüssel - Belgien

=====

Verfahren zur Herstellung von  
Harnstoffkörnern.

-----

Harnstoffkörner werden in grossem Massstab für Düngungszwecke angewendet, entweder als solche oder als Komponente einer Mischung verschiedener Kunstdüngemittel. Die Grösse der Harnstoffkörner ist von ihrer Bestimmung abhängig und beträgt z.B. 1,5-4 mm für "bulk blending" und 5-10 mm für Walddüngung.

Harnstoffkörner werden durch Granulierung einer Harnstoffschmelze, die in Harnstoffsynthese-Einheiten hergestellt wird, erhalten. Zur Beschränkung der Investierungs- und Betätigungskosten ist es im allgemeinen erwünscht, die Granulierung der vollständigen Produktion einer Harnstoffsynthese-Einheit nur in eine einzigen Granulierungseinheit auszuführen. Dies ist möglich beim "Prillen" von Harnstoff, einem Prozess, bei dem eine praktisch wasserfreie Harnstoffschmelze oben in einem Turm versprüht wird und die erhaltenen Tropfen beim Fallen mit einem aufwärts strömenden Kühlgas derart gekühlt werden, dass sie fest werden. Harnstoffprills weisen innere Hohlräume auf, die entstehen durch das Schrumpfen beim ziemlich plötzlichen Festwerden des Materials und die innere Spannungen in den "Prills" verursachen. Dadurch sind die Harnstoffprills mechanisch schwach: sie haben eine niedrige Bruch-

festigkeit, eine niedrige Stossfestigkeit und eine Neigung zur Flugstaubbildung durch gegenseitige Reibung, welche Eigenschaften die "Prills" u.a. zum pneumatischen Transport ungeeignet machen. Der Flugstaub ist ein äusserst feines, hygroskopisches Pulver, das die Arbeitsatmosphäre verunreinigt und dadurch für das mit dem Laden und Löschen der Harnstoffprills beauftragte Personal belästigend ist. Dieser Staub gibt weitere Probleme beim Verschweissen der Kunststoffsäcke, worin die "Prills" verpackt werden.

In einem Aufsatz in "Nitrogen" 95, Seiten 31-36 (1975) werden zwei Techniken für die Produktion von Harnstoffkörnern beschrieben, die eine grössere Härte, eine grössere Festigkeit und erwünschtenfalls auch einen grösseren Durchmesser als die Harnstoffprills haben. Nach beiden Techniken wird eine praktisch wasserfreie Harnstoffschmelze auf Harnstoffkerne versprüht, in dem einen Fall in einem Pfannengranulator und in dem anderen Fall in einem Trommelgranulator besonderer Konstruktion. Die nach diesen Techniken erhaltenen Harnstoffkörner haben bessere physikalische Eigenschaften als die Harnstoffprills. Ein Nachteil dieser Techniken ist jedoch, dass sowohl Pfannengranulatoren wie Trommelgranulatoren bei für die Praxis brauchbaren Abmessungen nur eine beschränkte Kapazität besitzen, so dass meistens mehr als ein einziger Granulator notwendig ist, um die Produktion einer Harnstoffsynthese-Einheit zu Körnern zu verarbeiten.

Der Zweck der Erfindung ist die Verschaffung eines Verfahrens zur Produktion von Harnstoffkörnern mit einer erwünschten Grösse zwischen 1,5 und 25 mm oder sogar grösseren Abmessungen, einer guten Kugelförmigkeit und einer glatten geschlossenen Oberfläche, einer grossen Bruchfestigkeit, und einer geringen Neigung zur Flugstaubbildung durch gegenseitige Reibung, und zwar derart, dass sie sich u.a. zum pneumatischen Transport eignen, welche Körner sogar bei langer Lagerung freifliessend bleiben, eine ausgezeichnete chemische Zusammensetzung haben: niedere Werte für den Feuchtigkeits-, Biuret-, freies  $\text{NH}_3$ - und  $\text{CO}_2$ -Gehalt (niedere Pufferkapazität), ausgezeichnet geeignet sind für technische Anwendungen und ein vorzügliches Substrat zur Herstellung von "slow release Harnstoff" (wie mit Schwefel überzogener Harnstoff) bilden.

Dieser Zweck wird gemäss der Erfindung dadurch erreicht, dass man eine wässrige Harnstofflösung mit einer Harnstoffkonzentration von 70-99,9 Gew.% zu fluidisierte Harnstoffkerne versprüht in Form von Tropfen mit einer mittleren Grösse von 20-120  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 30-100  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 30-60  $\mu\text{m}$  bei einer Temperatur, bei der das Wasser aus der auf die Kerne ver-

sprühten Lösung verdampft und Harnstoff auf die Körner auskristallisiert unter Bildung von Körnern einer erwünschten Grösse.

Während der Granulierung in dem Fliessbett werden die sich bildenden Körner dauernd einem kräftigen Zusammenprallen und Reiben ausgesetzt, wodurch die oberste Schicht der Körner unter Bildung von feinem Staub abgerieben werden kann.

Es wurde gefunden, dass diese Staubbildung vermieden werden kann durch Versprühen der Harnstofflösung in Form äusserst feiner Tropfen mit einer mittleren Grösse von 20-120  $\mu$ m, die sich zentral auf die Körner ablagern und dann derart schnell trocknen, dass die oberste Schicht dauernd "trocken" gehalten wird; diese trockene, also wasserfreie oberste Schicht ist weit besser gegen Reibung beständig als eine "nasse", also wasserhaltige oberste Schicht.

Weiter wurde gefunden, dass die Staubbildung weitgehend vermieden wird, wenn nach einer Vorzugsausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens der zu versprühenden Harnstofflösung ein Kristallisationsverzögerer für Harnstoff zugesetzt worden ist, der die Kristallisation des auf die Körner abgelagerten Harnstoffes verzögert, so dass die oberste Schicht, obwohl wasserfrei, einige Zeit eine verhältnismässig grosse Menge flüssiger Phase enthält und dadurch plastisch bleibt, was den Widerstand gegen Staubbildung erheblich vergrössert. Dieser Zusatz ist wichtiger je nachdem die Harnstoffkonzentration der zu versprühenden Harnstofflösung niedriger ist, und zwar geringer als 95 Gew.%, insbesondere geringer als 90 Gew.%.

Durch Anwendung dieser Vorzugsausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens werden Harnstoffkörner mit einem sehr grossen Widerstand gegen Staubbildung erhalten.

Als Kristallisationsverzögerer für Harnstoff werden vorzugsweise Formaldehyd oder wasserlösliche Additions- und/oder Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Harnstoff angewendet. Die Herstellung von wasserlöslichen Additionsprodukten von Formaldehyd und Harnstoff ist z.B. aus der US Patentschrift 3.067.177 bekannt und die Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten von Formaldehyd und Harnstoff aus der US Patentschrift 3.112.343. Auch können zunächst in alkalischem Medium hergestellte Additionsprodukte von Formaldehyd

und Harnstoff, die weiter in saurem Medium kondensiert sind, unter Bildung von dünnen, flüssigen bis sirupartigen Flüssigkeiten, wie die flüssigen Leime, die in der Spanplattenindustrie verarbeitet werden, angewendet werden. Der Kristallisationsverzögerer wird im allgemeinen in einer Menge von 0,1-2,0%, vorzugsweise 0,1-1,0%, insbesondere 0,5-1,0%, bezogen als Formaldehyd auf das Gewicht der Harnstofflösung, zugegeben.

Die wässrige Harnstofflösung, die auf die fluidisierten Harnstoffkerne versprüht wird, hat eine Harnstoffkonzentration von 70-99,9 Gew.%, vorzugsweise von 85-96 Gew.%. Die Anwendung einer Lösung mit einer Harnstoffkonzentration von 85-96 Gew.% gibt verschiedene Vorteile. Erstens entfällt in der Harnstoffsynthese-Einheit das verhältnismässig teure Konzentrieren der Lösung zu einem praktisch wasserfreien Produkt, wie das wohl notwendig ist beim Prillen und Granulieren mit Pfannen- oder Trommelgranulatoren. Zweitens kann eine solche Lösung einen niedrigen Biuretgehalt haben, weil dieser Gehalt besonders beim Eindampfen der Lösung zu einem praktisch wasserfreien Produkt stark zunimmt. Trotz der Tatsache, dass die zu granulierende Lösung in dieser Vorzugsausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens nicht wasserfrei ist, sondern 4-15% Wasser enthält, zeigt es sich, dass eine grosse spezifische Granulationskapazität (die Gewichtsmenge Harnstoff, die pro Bettoberflächeneinheit granuliert werden kann) von 2-4 t pro Stunde je m<sup>2</sup> Bettoberfläche erreicht werden kann.

Die Harnstofflösung wird mit einem Gas, wie Luft, versprüht. Vorzugsweise wird die Lösung in das fluidisierte Bett von Harnstoffkernen versprüht, weil bei Versprühung auf das Bett die Gefahr besteht, dass versprühte Tropfen durch die aus dem Bett tretende Fluidisationsluft mitgerissen werden. Der Druck der Versprühungsluft beträgt vorzugsweise 147-392 kPa (1,5-4 ata). Dieser Druck hat einen sehr wichtigen Einfluss auf die Grösse der versprühten Tropfen. Je höher dieser Druck ist, um so kleiner sind die versprühten Tropfen. Die mittlere Tropfengrösse kann auf Basis von empirischen Formeln errechnet werden, welche gemäss W.R. Marshall, "Atomization and Spray Drying", A.I.Ch.E. Monograph, Band 50, Seiten 74-75, in Abhängigkeit von der Grösse der benutzten Luftsprüher aufgestellt werden können. Im Falle von für Granulation bestimmten Sprühern ist die nachstehende Formel von Nukuyama und Tanasawa anwendbar:

$$D = \frac{54,4}{V} \sqrt{\frac{s}{d}} + 597 \cdot \left( \frac{v}{\sqrt{s \cdot d}} \right)^{0,45} \cdot \left( \frac{1000 Q_1}{Q_2} \right)^{1,5}$$

809851/0847



in der:

- D = der mittlere Tropfendurchmesser in  $\mu\text{m}$
- V = die relative Geschwindigkeit der Luft  
in bezug auf die Flüssigkeit in m/s.
- s = die Oberflächenspannung in Dyn/cm
- v = die Viskosität der Flüssigkeit in Poise
- d = das spezifische Gewicht der Flüssigkeit in  $\text{g/cm}^3$  und
- $Q_1/Q_2$  = das Verhältnis Volumen Flüssigkeit/Volumen Gas.

Das spezifische Gewicht kann an Hand von M. Frejaques, "Les bases théoriques de la synthèse industrielle de l'urée", Chinie et Industrie 60 (1948), Seiten 22-35, bestimmt werden.

Die Oberflächenspannung wird errechnet gemäss der Formel

$s = k \cdot d$  (S. Glasstone, Textbook of Physical Chemistry, 2. Auflage (1956), Seite 494). Die Oberflächenspannung bei dem Siedepunkt beträgt  $s_{Sp} = \frac{21}{364} T_{Sp} d_{Sp}$  (J.H. Perry, Chemical Engineers Handbook, 4. Auflage (1963), Seiten 3-221 und 223). Die Oberflächenspannung unter Versuchsbedingungen beträgt:

$$s = s_{Sp} \left( \frac{d}{d_{Sp}} \right)^4$$

Die Viskosität der Harnstofflösung wird an Hand von International Critical Tables bestimmt. Die Temperatur T ist immer in °Kelvin ausgedrückt worden.

Die Luftdurchflussmenge nach adiabatischer Entspannung bei einer Temperatur T von einem überkritischen Anfangsdruck P aus ist gleich  $Q_2 = k \cdot P \sqrt{T}$ . Daraus kann die Konstante k errechnet werden, weil die in den Beispielen verwendeten Sprüher bei Raumtemperatur (20°C) und einem Anfangsdruck von 216 kPa (2,2 ata) eine Durchflussmenge von 30  $\text{m}^3/\text{Stunde}$  liefern. Daher ist  $k = 0,008 \text{ m}^3/\text{Stunde} \cdot \text{kPa} \cdot \text{K}^0$  (0,80  $\text{m}^3/\text{Stunde} \cdot \text{at} \cdot \text{K}^0$ ). Aus dieser Luftdurchflussmenge wird die Luftgeschwindigkeit bei einem Kopfdurchmesser von 5,8 mm: Luftgeschwindigkeit =  $Q_2$  (in  $\text{m}^3/\text{Stunde}$ )/3600.Oberfläche (in  $\text{m}^2$ ) berechnet. Weil die Flüssigkeitgeschwindigkeit in bezug auf die Luftgeschwindigkeit, vernachlässigbar klein ist, kann V der Luftgeschwindigkeit gleichgestellt werden. Die Harnstoffdurchflussmenge je Sprüher ist bekannt. Die Berechnung der mittleren Tropfengrösse wird in Beispiel I näher erläutert.

Die Grösse der Harnstoffkerne, die dem Fliessbett zugeführt werden, in dem die Granulierung erfolgt, liegt im allgem inen zwisch n 0,2 und 4 mm und kann in diesem Bereich grösser sein je nachdem grössere Harnstoffkörner erhalten

werden müssen.

Die Temperatur des Fliessbettes von Harnstoffkernen liegt im allgemeinen zwischen  $70^{\circ}$  und  $110^{\circ}$ , vorzugsweise zwischen  $80^{\circ}$  und  $100^{\circ}\text{C}$ , und wird innerhalb der genannten Grenzen niedriger sein können je nachdem die Harnstoffkonzentration der Lösung, die auf die Kerne versprüht wird, höher ist. Die Temperatur des Fliessbettes kann durch eine geeignete Wahl der Temperaturen der Fluidisationsluft und der zu versprühenden Harnstofflösung geregelt werden.

Die Harnstofflösung wird in Form sehr feiner Tropfen mit einem mittleren Durchmesser von 20-120  $\mu\text{m}$  über die Harnstoffkerne versprüht, wobei das Wasser aus der Lösung unter Einfluss der in dem Fliessbett herrschenden Temperatur verdampft wird und der Harnstoff auf die Oberfläche des Harnstoffkernes auskristallisiert. Dadurch, dass die Tropfen wegen ihrer geringen Abmessungen im allgemeinen nur einen Teil der Oberfläche der einzelnen Harnstoffkerne bedecken können, wird vermieden, dass ein zwiebelartiger Aufbau der Körner entsteht, worin der Kern nacheinander mit einander im Wesen bedeckenden Schichten überzogen ist. Dadurch fehlen in den Körnern gemäss der Erfindung die Spannungen, die einer zwiebelartigen Struktur inhärent sind. Es wird angenommen, dass die ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemässen Harnstoffkörner dem Fehlen dieser Spannungen zu verdanken ist. Ein weiterer Vorteil der sehr geringen Tropfengrösse der versprühten Harnstofflösung ist, dass das Wasser daraus in kurzer Zeit völlig verdampfen kann.

Erwünschtenfalls können die erhaltenen Körner zur Entfernung von Oberflächenfeuchtigkeit während etwa 5-10 Minuten mit Luft von  $100-150^{\circ}\text{C}$  derart nachgetrocknet werden, dass die Temperatur der Körner zwischen  $70$  und  $90^{\circ}\text{C}$  bleibt. Danach werden die Körner vorzugsweise auf etwa  $30^{\circ}\text{C}$  oder darunter abgekühlt. Die Kühlung kann in jeder geeigneten Kühlvorrichtung erfolgen, z.B. in einem Kühler mit einem Fliessbett.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren wird ein Produkt erhalten, das nur geringe Mengen freies  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , Feuchtigkeit und Biuret enthält und solche mechanischen Eigenschaften besitzt, dass es zum pneumatischen Transport geeignet ist und sogar bei langer Lagerung freifliessend bleibt. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist, dass Biuretbildung während der Granulierung praktisch völlig vermieden werden kann durch Versprühen einer Harnstofflösung, deren Kristallisationspunkt unterhalb  $100^{\circ}\text{C}$  liegt. So kann man durch Versprühen einer Harnstofflösung mit einem Harnstoffgehalt von z.B.

75-85 Gew.% und einem Biuretgehalt von weniger als 0,1% Harnstoffkörner mit einem Biuretgehalt von weniger als 0,1% erhalten. Solche Harnstoffkörner sind für bestimmte Gewächse, wie Tabak und Tomaten, besonders erwünscht.

Die gemäss der Erfindung erhaltenen Harnstoffkörner sind besonders geeignet zum Überziehen mit z.B. Schwefel unter Bildung von "slow-release"-Körnern, weil durch ihre ausgezeichnete Kugelförmigkeit und ihre geschlossene Oberfläche die benötigte Menge Überzugsmaterial auf ein Minimum beschränkt bleibt.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann in jedem Fliessbett-Granulator-Typ durchgeführt werden. Ein Beispiel einer geeigneten Vorrichtung ist schematisch in der Zeichnung wiedergegeben worden, in der der Granulator 1 in eine Anzahl Abteilungen 2,3,4,5 für die Granulation und eine Abteilung 6 für das Nachtrocknen der Harnstoffkörner verteilt ist. Die letztgenannte Abteilung ist fakultativ, da eine Nachtrocknung nur angewendet werden wird, wenn die Körner noch oberflächliche Feuchtigkeit enthalten, was der Fall sein kann, wenn von einer relativ verdünnten Harnstofflösung ausgegangen wird. In dem Granulator befindet sich ein Rost 7, der das Fliessbett unterstützt und der über die Leitung 8 zugeführte, in einem oder mehreren nicht dargestellten Erhitzern vorerhitzte Fluidisationsluft durchlässt. Der Raum unter dem Rost kann in gleicher Weise wie der Raum über dem Rost in Abteilungen verteilt sein, in welchem Fall die Fluidisationsluft in jede dieser Abteilungen eingeführt wird. Der Granulator 1 ist weiter an der Unterseite mit pneumatischen Sprüher 9,10,11,12 versehen, die sich bis über den Rost 7 erstrecken. Je Abteilung können auch zwei oder mehrere Sprüher angewendet werden. Über diese Sprüher wird die durch die Leitung 13 zugeführte Harnstofflösung, der ein Kristallisationsverzögerer zugesetzt sein kann, mit der durch die Leitung 14 zugeführten Versprühungsluft in die Granulationsabteilungen 2,3,4,5 versprüht. Das Fliessbett wird durch Harnstoffkerne gebildet, die über eine Förderschnecke 15 zugeführt werden. Für die Nachtrocknung der Körner in der Abteilung 6 ist der Granulator 1 mit einer Zufuhrleitung 16 für Trocknungsluft versehen.

Der Granulator 1 ist zum Abführen von Luft und von gegebenenfalls mitgeführten Staubteilchen mit Abfuhrleitungen 17,18 versehen, die mit einem Zyklon 19 verbunden ist, in dem äusserst kleine Körner mit einer Gröss von etwa 100-500 Mikron abgetrennt werden, die über eine Leitung 20 der Förderschnecke 15 zugeführt werden. Über die Abfuhrleitung 21 wird die aus dem Zyklon 19 herrührende Luft einer Vorrichtung 22 zugeführt und darin mit einer verdünnten Harnstofflösung ausgewaschen, um Feinstaub und gegebenenfalls zurückgeblie-

2825039

benen sehr kleine Körner zu entfernen. Zum Erreichen eines hohen Auswaschergebnisses kann über einen Sprüher 23 Wasser in die Luft versprüht werden. Über die Abfuhrleitung 24 kann die von Staub befreite Luft entweichen und über die Leitung 25 wird die verdünnte Harnstofflösung abgeführt.

Der Granulator 1 ist weiter mit einer Bodenabfuhr 26 für die Harnstoffkörner versehen, welche Abfuhr oberhalb einer Schwingrinne 27 mündet, aus welcher Rinne die Körner einer Siebvorrichtung 28 zugeführt werden, in der sie in eine Anzahl Fraktionen getrennt werden, und zwar in eine Fraktion von zu kleinen Körnern, eine Fraktion von Körnern der erwünschten Abmessungen und eine Fraktion von zu grossen Körnern. Die Fraktion mit den erwünschten Abmessungen wird über einen Kühler 29 einer Lagerstelle zugeführt, wo eine weitere Trennung in Fraktionen für verschiedene Zwecke ausgeführt werden kann. Erwünschtenfalls kann der Kühler auch vor der Siebvorrichtung angeordnet sein. Die in der Siebvorrichtung 28 abgetrennte Fraktion der zu grossen Körner wird nach Abkühlung einer Brecheinrichtung 30 zugeführt, in der diese Fraktion zu denselben Abmessungen wie oder zu kleineren Abmessungen als die der zu feinen Siebfraktion gebrochen wird. Über die Leitung 32 wird die in der Siebvorrichtung 28 abgetrennte Fraktion der zu kleinen Körner in die Leitung 31 gebracht und darin zusammen mit der aus der Brecheinrichtung 30 erhaltenen Fraktion der Förderschnecke 15 zugeführt.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann sowohl kontinuierlich wie chargenweise durchgeführt werden. Über die Leitung 13 wird eine Harnstofflösung zugeführt und mittels der über die Leitung 14 zugeführten Versprühlungsluft über die Sprüher 9,10,11,12 in das Fliessbett von Harnstoffkernen in den Abteilungen 2,3,4,5 des Granulators 1 versprüht. Die über die Abteilung 6, in der keine Harnstofflösung versprüht wird, und die Abfuhrleitung 26 aus dem Fliessbett entfernte Menge Harnstoffkörner wird durch Harnstoffkerne ersetzt, die über die Förderschnecke 15 zugeführt werden.

Die Grösse der Produktkörner ist von einer Anzahl Faktoren abhängig, wie von der Anzahl Harnstoffkernen in dem Fliessbett, der Grösse dieser Kerne, der versprühten Menge Harnstofflösung pro Zeiteinheit und der Verweilzeit der Kerne in dem Bett. So werden z.B. grössere Produktkörner erhalten, wenn die Anzahl Kerne in dem Fliessbett vermindert und die Verweilzeit verlängert wird. Zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Korngrössenverteilung des Produkts ist es notwendig, dass der Bettinhalt sowohl was die Korngrössenverteilung wie was die Anzahl Kerne betrifft, möglichst konstant gehalten wird.

809851/0847

Die kann dadurch erreicht werden, dass man immer die Gewichtsmenge der dem Fließbett zuzugebenden Harnstoffkerne mit der richtigen Korngrößenverteilung auf die Gewichtsmenge der aus dem Bett abgeführten Produktkörner abstimmt.

Wenn aus irgendeiner Ursache während des Granulierungsverfahrens Abweichungen von den erwünschten Produktabmessungen auftreten, werden diese Abweichungen bei der oben beschriebenen Ausführung des Verfahrens automatisch korrigiert: wenn das Produkt zu grob wird, wird die in der Siebvorrichtung 28 abgetrennte Fraktion mit zu grossen Körnern grösser werden, die Belastung der Brecheinrichtung 30 zunehmen und die über die Leitung 31 und die Förderschnecke 15 dem Fließbett in dem Granulator 1 zugeführte Anzahl Kerne grösser werden, wodurch der mittlere Durchmesser der Körner geringer wird. Die Wirkung der Brecheinrichtung 30 soll gut geregelt werden: wenn das gebrochene Produkt zu fein ist, wird dem Fließbett zuviel Staub zugeführt, in dem es entweder durch das Fluidisationsgas mitgerissen wird, oder Agglomeration verursacht; wenn das gebrochene Produkt zu grob ist, werden zu wenig Kerne dem Fließbett zugeführt.

Durch die Unterteilung des Fließbettes in Abteilungen kann eine Fraktionierung der wachsenden Körner erreicht werden. In jeder Abteilung werden die Körner mit den grössten Abmessungen sich vor allem unten in dem Fließbett befinden und leicht in die nächste Abteilung übergehen.

Die Erfindung wird an Hand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel I

In einer ähnlichen Vorrichtung wie in Fig. 1 wiedergegeben, jedoch mit einer einzigen Granulationsabteilung, in der zwei Sprüher angeordnet waren, wurden 16 Granulationsversuche chargenweise durchgeführt. Die Sprüher hatten einen Luftkopfdurchmesser von 5,8 mm, einen Flüssigkeitsrohrdurchmesser von 3 mm und eine Luftkapazität von 500 l/Min. bei einem Luftdruck von 216 kPa (1,2 atü). Das Fließbett hatte bei allen Versuchen eine Höhe von etwa 30 cm. Je Versuch wurden 35 kg Harnstoffkerne als Startmaterial angewendet. Die weiteren Daten sowie die Resultate sind in der Tabelle A erwähnt worden. In dieser Tabelle wird u.a. als einer der Kristallisationsverzögerer Formurea 80 genannt. Formurea 80 ist ein handelsübliches Produkt, dessen Herstellung in der US Pat ntschrift 3.067.177 beschrieben wird und ist eine wässrige Lösung, bestehend aus etwa 20 Gewichtsteilen Wasser, 23 Gewichtsteilen

Harnstoff und 57 Gewichtsteilen Formaldehyd, worin etwa 55% des Formaldehyds im wesentlichen als Trimethylolharnstoff gebunden ist und der Rest des Formaldehyds in nicht gebundenem Zustand vorhanden ist.

Um den Einfluss des Druckes der Versprühlungsluft, der Konzentration der angewendeten Harnstofflösung und anderer Faktoren auf die mittlere Tropfengrösse und der mittleren Tropfengrösse auf die physikalischen Eigenschaften der Produktkörner zeigen zu können, ist die mittlere Tropfengrösse für alle Versuche berechnet worden. Die für diese Berechnung notwendigen Daten und die errechneten Werte der mittleren Tropfengrösse sind in den Tabellen B und C erwähnt worden. Die Eigenschaften der Produktkörner werden in der Tabelle D genannt.

Der TVA Zermalmungsversuch wird in Special Report S - 444 (1970) von Applied Research Branch, Division of Chemical Development, Tennessee Valley Authority, Alabama, beschrieben.

#### Beispiel II

In derselben Vorrichtung wie in Beispiel I wurden bei zwei kontinuierlich durchgeführten Granulationsversuchen 30-35 kg Harnstoffkerne mit einer Korngrösse von 0,5-2,0 mm in einem Granulator mit etwa 700 cm<sup>3</sup> Fluidisationsluft von 120°C pro Stunde fluidisiert. Sobald die Harnstoffkerne eine Temperatur von etwa 100°C erreicht hatten, wurden pro Stunde 120 kg einer 80%igen wässrigen Harnstofflösung, der 0,5 Gew.% Formurea 80 zugegeben war, durch zwei Sprüher mit Versprühlungsluft von 120°C und 145 kPa (2,5 ata) versprüht. Die mittlere Tropfengrösse der versprühten Harnstofflösung betrug etwa 80 µm. In dem Granulator stellte sich durch das Freiwerden der Kristallisationswärme des Harnstoffes und die Verdampfung von Wasser aus der Harnstofflösung eine Temperatur von 90-100°C ein.

Die mittlere Grösse der Produktkörner ist eine Funktion der Grösse der zugeführten Harnstoffkerne und der Menge versprühter Harnstofflösung. In dem Versuch 17 wurden Körner mit einer Grösse von 2,5-4 mm hergestellt und in dem Versuch 18 Körner mit einer Grösse von 4-6 mm.

Die Grössenverteilung der Produktkörner in dem Fliessbett war wie folgt:

~~-13-~~  
14

2825039

Versuch	17	18
Durchmesser < 2,5 mm, %	30	15
2,5 - 4 mm, %	60	25
> 4 mm, %	10	60 (wovon 10% mit einem Durchmesser > 6 mm)
Prozentsatz mit gewünschten Abmessungen	60	50

Durch kontinuierliche Entfernung von etwa 170 kg Produktkörnern pro Stunde wurde die Menge Körner in dem Fließbett konstant gehalten. Die Produktkörner wurden durch Sieben in drei Fraktionen verteilt.

Versuch	17	18
Produkt aus dem Granulator, kg/Stunde	170	200
mit erwünschten Abmessungen, kg/Stunde	102	100
zu feinen Körner, kg/Stunde	51	80
zu groben Körner, kg/Stunde	17	20

Die zu groben Körner wurden in einer Brecheinrichtung gebrochen und zusammen mit der zu feinen Fraktion wieder dem Granulator zugeführt. In dieser Weise wurde die Grössenverteilung der Körner in dem Granulator konstant gehalten.

Die Produktkörner mit der erwünschten Grösse wurden während 5-10 Minuten mit Luft von 100-150°C bis zu einer Produkttemperatur zwischen 70 und 90°C nachgetrocknet. Sodann wurden die Produktkörner auf etwa 30°C abgekühlt.

Während der Granulation wurde 2,8 Gew.% feiner Flugstaub, bezogen auf die versprühte Menge Harnstofflösung, gebildet.

Die Eigenschaften der erhaltenen Harnstoffkörner waren wie folgt:

809851/0847

- 24 -

15

2825039

Versuch	17	18
Feuchtigkeit, %	0,10	0,10
Biuret, %	0,45	0,44
Formaldehyd, %	0,24	0,23
Grössenverteilung	< 2,5 mm 1,2	< 4 mm 3,4
der	2,5-4,0 mm 97,3	4-6 mm 94,8
Körner, %	> 4,0 mm 1,5	> 6 mm 1,8
Bruchfestigkeit, kg	Durchmesser 2,5 3,05 Durchmesser 3,15 mm 3,35 Durchmesser 4 mm 4,25	Durchmesser 4 mm > 5 Durchmesser 5 mm > 5 Durchmesser 6 mm > 5
Zermahlungsversuch TVA, %	< 1	< 1

809851/0847



-15-  
16

2825039

TABELLE A

Versuch Nr.		1	2
- Harnstofflösungskonzentration	%	72	72
- Temperatur der Versprühungsluft	°C	95	95
- Druck der Versprühungsluft	kPa(ata)	147(1,5)	147(1,5)
- Kristallisationsverzögerer		keiner	Formurea 80

Granulationsdaten

		gebrochene Körner	gebrochene Körner
- <u>Harnstoffkerne</u>			
- <u>Harnstofflösung</u>			
Konzentration	%	72	72
Temperatur	°C	90	90
Formaldehydgehalt	%	keiner	0,3
verspritzte Menge (insgesamt)	kg/h	60	55
mittlere Tropfengrösse	µm	68	60
- <u>Temperatur der Körner in dem Granulator</u>	°C	70	80
- <u>Endprodukt nach Sieben und Kühlen</u>			
Temperatur	°C	25	25
chemische Analyse			
-Feuchtigkeit	%	0,06	0,10
-Formaldehydäquivalens	%	keiner	0,28
- <u>Granulometrie</u>			
- > 5,0 mm	%	3,0	2,8
- 4,0 - 5,0 mm	%	6,9	4,5
- 2,5 - 4,0	%	89,7	90,1
- < 2,5 mm	%	0,4	2,6
Bruchfestigkeit			
- Ø 2,0 mm	kg	0,42	0,85
- Ø 2,5 mm	kg	0,65	0,99
- Ø 3,15 mm	kg	-	-
- Ø 4,0 mm	kg	-	-
Zermahlungsversuch T.V.A.			
- < 1,25 mm, % der Fraktion 3,15-4,0 mm		-	-
- <u>Staubbildung während der Granulierung</u>			
% Staub in bezug auf die versprühte Harnstofflösung		30	8

809851/0847

28  
17

2825039

3	4	5	6	7
80	80	80	90	96
95	95	95	125	125
147(1,5)	147(1,5)	245(2,5)	147(1,5)	172(1,75)
keiner	Formurea 80	Formurea 80	Formurea 80	Formurea 80

Mikro- "prills"	Mikro- "prills"	gebrochene Körner	Mikro- "prills"	Mikro- "prills"
80	80	80	90	96
95	95	95	115	125
keiner	0,3	0,3	0,3	0,3
42	85	85	85	96
39	109	51	106	92
85	85	100	100	100
25	25	25	25	25
0,06	0,15	0,09	0,08	0,33
keiner	0,22	0,25	0,23	0,22
0	0	0	0	15,3
0,2	0,9	15,0	17,6	54,5
82,1	98,7	84,4	77,2	28,4
17,7	0,4	0,6	5,2	2,8
0,50	0,98	1,61	0,91	0,85
0,70	1,30	2,05	1,26	0,97
-	-	2,35	-	1,55
-	-	3,71	-	1,77
4,2	2,8	<1	1	<1
20	5	3	3	3

809851/0847

-17-  
18

2825039

8	9	10	11	12
96	96	96	96	96
120	110	105	130	130
196(2,0)	245(2,5)	270(2,75)	245(2,5)	245(2,5)
Formurea 80	Formurea 80	Formurea 80	keiner	Formurea 80

Mikro- "prills"	gebrochene Körner	gebrochene Körner	gebrochene Körner	gebrochene Körner
96	96	96	96	96
125	125	125	125	125
0,3	0,3	0,3	keiner	0,1
84	84	72	75	75
62	45	32	37	37
199	100	100	100	100
25	25	25	25	25
0,21	0,12	0,08	0,03	0,09
0,23	0,24	0,28	keiner	0,12
3,8	20,0	5,9	5,6	1,3
14,6	43,9	42,4	53,4	55,6
79,2	31,4	44,2	37,3	41,7
2,4	5,7	7,5	3,7	1,4
1,40	1,68	2,08	1,31	1,68
1,78	2,21	2,68	1,90	2,21
2,07	2,76	3,03	2,19	2,76
3,21	3,94	4,43	3,39	3,94
<1	<1	<1	<1	<1
3	1,5	1,0	2,5	1,5

809851/0847

13	14	15	16
96	96	96	96
130	130	130	130
245(2,5)	245(2,5)	245(2,5)	245(2,5)
Formurea 80	Formurea 80	Formurea 80	U.F.-Kondensat

gebrochene Körner	gebrochene Körner	gebrochene Körner	gebrochene Körner
96	96	96	96
125	125	125	125
0,2	0,3	0,3	0,3
75	75	75	75
37	37	37	37
100	100	100	100
25	25	25	25
0,08	0,09	0,12	0,08
0,19	0,25	0,28	0,30
1,1	1,3	1,6	6,1
59,5	61,2	47,2	42,4
37,9	37,1	43,3	44,1
1,5	0,4	7,9	7,4
1,60	1,68	1,99	1,98
2,08	2,23	2,63	2,54
2,83	2,74	3,44	3,39
4,46	3,94	5,20	5,14
<1	<1	<1	<1
1,0	0,8	0,7	0,7

TABELLE B

Konzentration Lösung	$T_{S_p}$ (°K)	$d_{S_p}$	$s_{S_p}$	$d$	$s$	$v$	$54,4 \sqrt{\frac{s}{d}}$	$597 \left( \frac{0,03}{\sqrt{s \cdot d}} \right)^{0,45}$
72%	390,5	1,148	25,86	1,167	27,62	0,03	264,65	56,38068
80%	396	1,166	26,64	1,187	28,61	0,03	267,07	55,75383
90%	407	1,192	27,99	1,206	29,32	0,03	268,23	55,26429
96%	423	1,200	29,28	1,222	31,48	0,03	276,11	54,21954

TABELLE C

Versuch	Konzentration Harnstoff- lösung	$Q_1 \cdot 1000$	$Q_2$	$\frac{1000 Q_1}{Q_2}$	V m/s	1. Term	2. Term	D µm
1	72	25,7	23,0	1,1812	241,94	1,09	66,60	68
2	72	23,6	23,0	1,0394	241,94	1,09	58,60	60
3	80	17,7	23,0	0,6751	241,94	1,10	37,64	39
4	80	35,8	23,0	1,9419	241,94	1,10	108,27	109
5	80	35,8	38,4	0,9002	403,93	0,66	50,19	51
6	90	35,2	23,0	1,893	241,94	1,11	104,63	106
7	96	39,3	27,9	1,6718	293,48	0,94	90,64	92
8	96	34,4	31,7	1,1305	333,45	0,83	61,30	62
9	96	34,4	39,1	0,8252	411,29	0,67	44,74	45
10	96	29,5	42,8	0,5723	450,21	0,61	31,03	32
11	96	30,7	40,2	0,6674	422,86	0,65	36,19	37
12	96	30,7	40,2	0,6674	422,86	0,65	36,19	37
13	96	30,7	40,2	0,6674	422,86	0,65	36,19	37
14	96	30,7	40,2	0,6674	422,86	0,65	36,19	37
15	96	30,7	40,2	0,6674	422,86	0,65	36,19	37
16	96	30,7	40,2	0,6674	422,86	0,65	36,19	37

TABELLE D

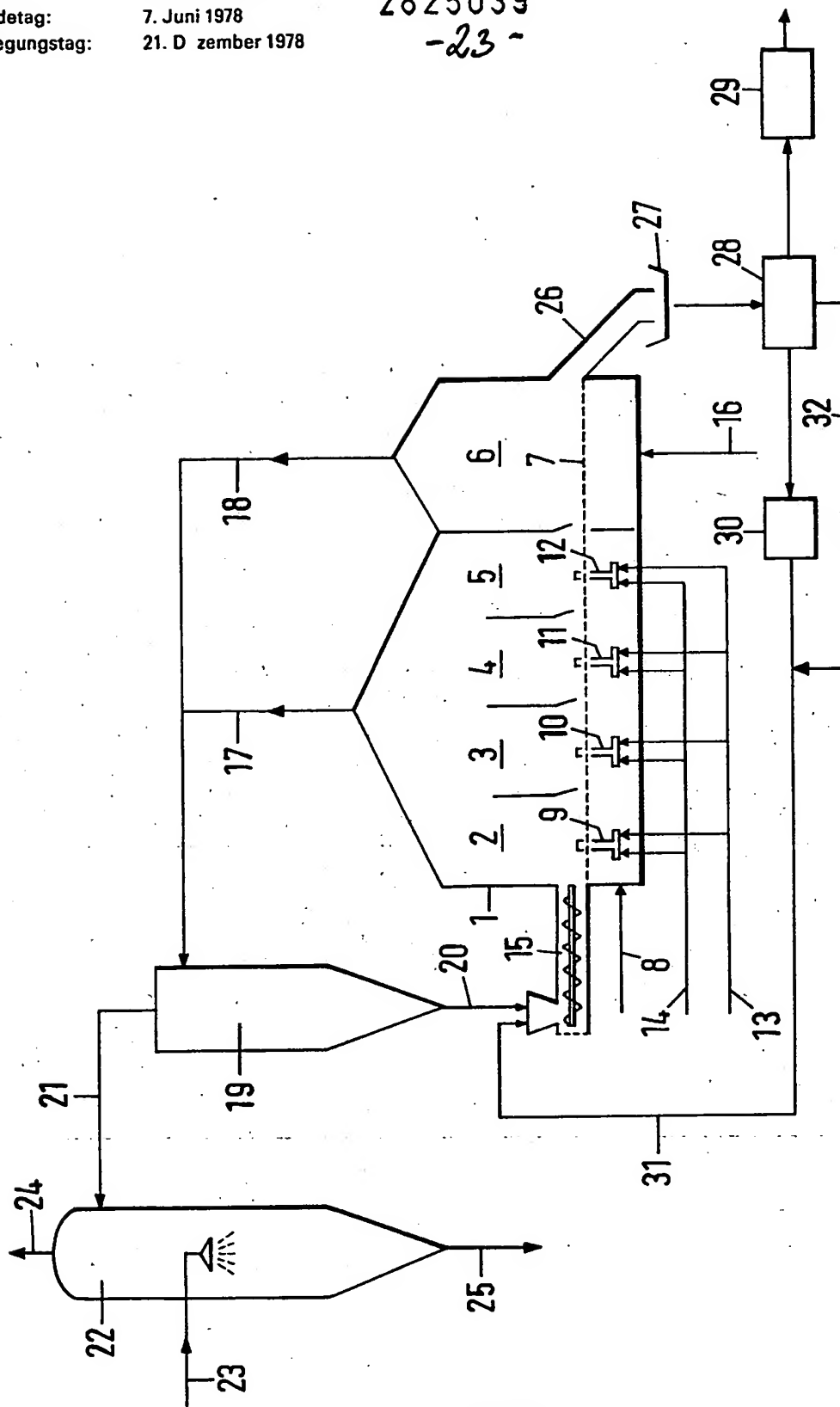
Versuch	4	5	6	7	8	9	10
<u>Chemische Analyse</u>							
- Feuchtigkeits %	0,15	0,09	0,08	0,33	0,21	0,12	0,08
- Biuret %	0,54	0,50	0,46	0,58	0,54	0,56	0,58
- Formurea 80, %	0,39	0,43	0,40	0,38	0,40	0,42	0,48
<u>Physikalische Analyse</u>							
- Bruchfestigkeit kg							
1,75 mm Ø	0,85	0,98	0,73	0,60	0,95	---	---
2,0 mm Ø	0,98	1,61	0,91	0,85	1,40	1,68	2,08
2,5 mm Ø	1,30	2,05	1,26	0,97	1,76	2,21	2,68
3,15 mm Ø	---	2,35	---	1,55	2,07	2,76	3,03
4,00 mm Ø	---	3,71	---	1,77	3,21	3,94	4,43
- Zermalmungsversuch							
TVA							
% < 1,25 mm	2,8	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1

Nummer:  
 Int. Cl.2:  
 Anmeldetag:  
 Offenlegungstag:

28 25 039  
 C 07 C 128/08  
 7. Juni 1978  
 21. Dezember 1978

2825039

-23-



809851/0847